

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 0 864 593 A1

(11)

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(21) Anmeldenummer: 98103624.7

(22) Anmeldetag: 02.03.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 290/04, C08F 255/08,  
C08F 255/02, C08F 257/02,  
C08F 290/02, C08L 51/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.03.1997 DE 19709667

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Arnold, Manfred, Dr.  
06217 Merseburg (DE)  
• Henschke, Olaf, Dr.  
06110 Halle (DE)

### (54) Kammpolymera via Metallocenkatalyse

(57) Verfahren zur Herstellung von kammartigen Polymeren durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Metallocenkatalysatoren verwendet werden.

EP 0 864 593 A1

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kammartigen Polymeren durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>-bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung kammartige Polymere erhältlich durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>-bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, im folgenden erfindungsgemäß Kammopolymere genannt, sowie die Verwendung von kammartigen Polymeren als Verträglichkeitsvermittler in Polymermischungen und die Polymermischungen, enthaltend die erfindungsgemäßen kammartigen Polymeren, im folgenden erfindungsgemäß Polymermischungen genannt.

Um gewünschte Eigenschaften von Kunststoffen einzustellen, ist es in der Kunststofftechnik üblich, Reinpolymeren mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu vermischen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur mischen sich jedoch viele Reinpolymeren, beispielsweise Polyolefine und Polystyrol, nicht homogen. Inhomogene Polymermischungen haben im allgemeinen schlechtere mechanische und/oder optische Eigenschaften als die Basispolymeren der Mischung. Es ist bekannt, die Mischbarkeit von unterschiedlichen Polymeren mit Verträglichkeitsvermittlern oder Phasenvermittlern zu erhöhen.

Nach wie vor ist es jedoch unmöglich, vorauszusagen, welche Struktur die Phasenvermittler haben müssen, um ihre Funktion zu erfüllen.

Phasenvermittler für, üblicherweise unpolare, Polyolefin/Polystyrol-Mischungen sind nicht gut untersucht.

US 3,989,768 beschreibt die Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit Makromonomeren aus α-Methylstyrol, welche mit Allylendgruppen versehen sind, in Gegenwart von Vanadium-Katalysatoren. Dieses Verfahren hat aber einige Nachteile. Einerseits sind die Vanadiumkatalysatoren nicht produktiv genug, d.h. die Ausbeute an Polymer lässt zu wünschen übrig. Ferner ist der Einbau der Makromonomeren in die Polymerkette nicht gleichmäßig genug und die Molekulargewichte der Copolymeren sind noch ungenügend, insbesondere hinsichtlich Anwendungen in Polymermischungen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Mängeln abzuheben und kammartige Copolymeren zur Verfügung zu stellen, welche ein hohes Molekulargewicht und gleichmäßige Comonomerverteilung in der Polymerkette haben, sich als Verträglichkeitsvermittler in Polymermischungen eignen und in einem produktiven Verfahren herstellbar sind.

Dergemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von kammartigen Polymeren durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>-bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Metallocenkatalysatoren verwendet werden, gefunden. Weiterhin wurden kammartige Polymere erhältlich durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>-bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, wobei als Katalysatoren Metallocenkatalysatoren verwendet werden, die Verwendung von kammartigen Polymeren als Verträglichkeitsvermittler in Polymermischungen, sowie Polymermischungen, enthaltend kammartige Polymerivate, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine sogenannte Rückgratkette haben von welcher mindestens ein Seitenast, vorzugsweise mehrere Seitenäste, mit definierter Länge abweigt bzw. abzweigen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Kammpolymeren erhalten, indem man Monomere a), die in der Regel das Rückgrat der erfindungsgemäßen Kammpolymeren bilden, mit langkettigen Monomeren b), welche in der Regel die Seitenketten bilden, in Gegenwart eines Metallocenkatalysators copolymerisiert.

Monomere des Typs a) sind alle, mit einem Metallocenkatalysator polymerisierbaren Monomere, vorzugsweise solche, welche eine terminale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, insbesondere eine des Vinyl- oder Vinylidentyps haben.

Gut geeignet als Monomer a) sind olefinisch ungesättigte C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffe mit cyclischer oder vorzugsweise linearer Struktur, sowie C<sub>8</sub>-bis C<sub>15</sub>-vinylaromatische Verbindungen. Bei den C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen seien lineare oder cyclische C<sub>2</sub>-bis C<sub>18</sub>-Monoene und lineare oder cyclische C<sub>4</sub>-bis C<sub>18</sub>-Polyene, vorzugsweise Diene, genannt.

Gut geeignete olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind C<sub>2</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, Cyclopenten, Cyclohexen, Cydocten, Norbornen, 1,3-Butadien, 1,5-

Cyclooctadien, Norbornadien, 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Phenyl-2-norbornen, Dimethanoctahydronaphthalin.

Ganz besonders bevorzugt als Monomer a) sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, Norbornen.

Als gut geeignete vinylaromatische Verbindungen seien Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinybenzol, 2-Vinylnaphthalin genannt.

5 Ein bevorzugtes vinylaromatisches Monomer a) ist Styrol.

Selbstverständlich können die genannten Monomere a) auch als Mischung zur Copolymerisation verwendet werden, wobei die Mischungsverhältnisse nicht kritisch sind. Bevorzugte Mischungen sind Mischungen aus Propylen mit einem weiteren Monomer aus der Gruppe a), vorzugsweise Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder Norbornen.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man jedoch nur eine Sorte des Monomeren a) zum Aufbau der Polymer-10 rückgratkette, insbesondere verwendet man Propylen als Monomer a).

Als Monomere b) sind solche geeignet, welche mit den Monomeren a), in Gegenwart eines Metallocenkatalysators, copolymerisierbar sind. Vorzugsweise haben diese Monomeren eine terminale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, insbesondere eine des Vinyl- oder Vinylidentypos. Ein unterscheidendes Merkmal der Monomeren b) gegenüber den Monomeren a) ist im allgemeinen ihre Kettenlänge oder ihr Polymerisationsgrad. Die Monomeren b) 15 haben üblicherweise ein höheres Molekulargewicht als die Monomeren a). Vorzugsweise ist das Molekulargewicht  $M_n$  der Monomeren b) um den Faktor 3 bis 2000 größer als das der Monomeren a).

Gut geeignete Monomere b) sind langketige  $C_{20}$ -bis  $C_{40}$ -Monoolefine beispielsweise 1-Eicosen.

Besonders bevorzugte Monomere b) sind jedoch Makromonomere, also aus Monomeren aufgebaute Oligomere mit einem funktionellen, copolymerisierbaren Kettendenende, vorzugsweise Vinyl- oder Vinylidenendgruppen.

20 Die den Makromonomeren zugrunde liegenden Monomeren können aus der Gruppe der Monomeren a) ausgewählt werden. Die Makromonomere können Homo- oder Cooligomere aus diesen Monomeren sein vorzugsweise sind es Homo-Oligomere. Bevorzugte, den Makromonomeren zugrunde liegende Monomere, sind solche, welche sich mittels kationisch oder anionisch initierter, lebender Polymerisation polymerisieren lassen. Gut geeignete Monomere b) sind daher vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Styrol, oder  $\alpha$ -Methylstyrol, 2-Vinylnaphthalin, 1,3-

25 Butadien, Isopren sowie iso-Butylen.

Iso-Butylen wird im allgemeinen mittels lebender, kationischer Polymerisation, wie in J.P. Kennedy et al., Polymer 6 (1995), Seite 579 ff beschrieben, zu Polyisobutylen der Molekulargewichte von 300 bis 50000, vorzugsweise von 1000 bis 20000 g/mol polymerisiert. Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  der so erhaltenen Polyisobutylenen liegt im allgemeinen im Bereich von 1,05 bis 2,0. Als Initiator kann 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan verwendet werden, als

30 Funktionalisierungsagentz zur Einführung der ungesättigten Endgruppe wird das lebende Polymere üblicherweise mit Allylsilanen, wie Allyltrimethylsilan umgesetzt.

Styrol wird im allgemeinen mittels lebender, anionischer Polymerisation mit, beispielsweise n-Butyllithium oder sec-Butyllithium als Initiator, wie in M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 78, 2656 ff (1956) beschrieben, zum Polystyrolanion polymerisiert und die lebenden Polymerketten, welche im allgemeinen ein Molekulargewicht  $M_n$  von 300 bis 50000, vorzugsweise von 1000 bis 20000 g/mol und eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von 1,05 bis 1,5 haben werden dann in der Regel am Kettendenende funktionalisiert. Hierzu setzt man im allgemeinen die lebenden Polystyrolanionen mit elektrophilen Allyl- oder Vinylverbindungen, wie Allylchlorid oder Vinylbenzylchlorid um.

Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , und Molekulargewichtsverteilungen  $M_w/M_n$  werden im allgemeinen mit der Methode der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mit

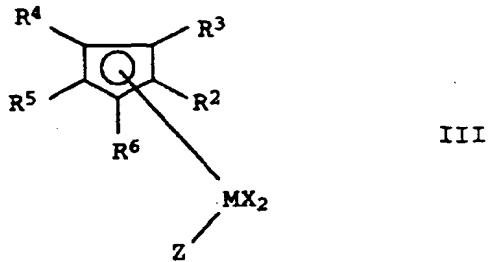
40 Polystyrol als Standard bestimmt.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird in Gegenwart von Metallocenkatalysatoren durchgeführt, wobei als Metallocenkatalysatoren solche katalytisch aktiven Übergangsmetallverbindungen zu verstehen sind, welche mindestens einen Cyclopentadienyliganden, oder mindestens einen, von der Cyclopentadienylstruktur einheit abgeleiteten Liganden haben. Üblicherweise enthalten die Katalysatoren noch metallocenkationbildungsbildende Verbindungen, auch

45 als Cokatalysatoren bezeichnet.

Als den Metallocenkatalysatoren zugrundeliegenden Metallocenkomplexe eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel III

5



10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal  
 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>7</sup> oder -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>.

wobei

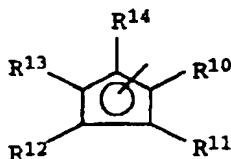
20 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten.

25 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit

30 R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl.

35 Z für X oder

35



40

steht,

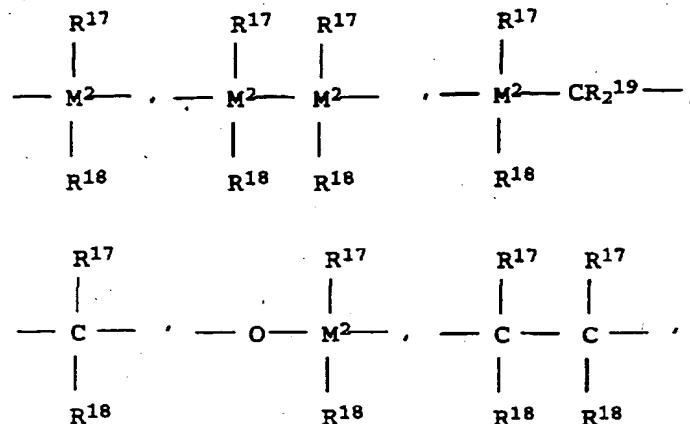
wobei die Reste

45 R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub> mit

50 R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>-A bilden, in der

55 R<sup>16</sup>



20 = BR<sup>17</sup>, = AIR<sup>17</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>17</sup>, = CO, = PR<sup>17</sup> oder = P(O)R<sup>17</sup> ist, wobei

25 R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> und R<sup>19</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluor-arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-alkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

30 M<sup>2</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

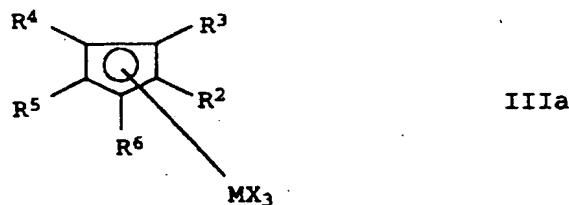
A —O—, —S—, >NR<sup>20</sup> oder >R<sup>20</sup> bedeuten, mit

35 R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>,

40 R<sup>21</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

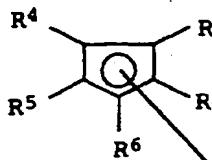
oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>-bilden.

45 Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel III sind

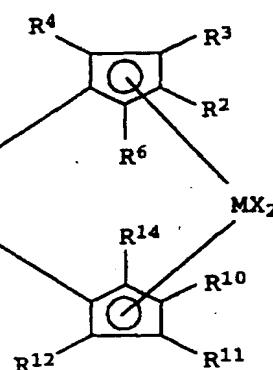
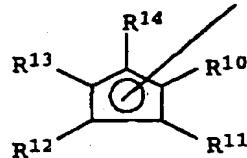


50

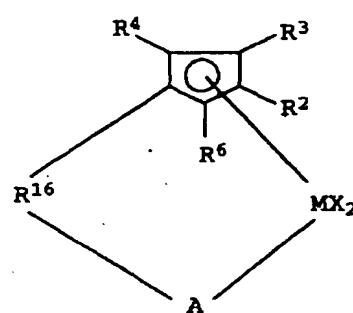
55



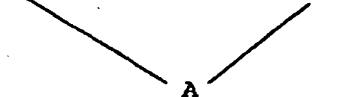
IIIb,



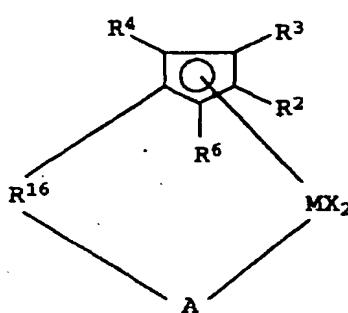
IIIc und



IIId



35



40

A

45 bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind solche Übergangsmetallkomplexe, welche zwei miteinander verbrückte aromatische Ringsysteme als Liganden enthalten, also besonders die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln IIIc und IIId.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

50 Von den Verbindungen der Formel IIIa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl und

55 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel IIIb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

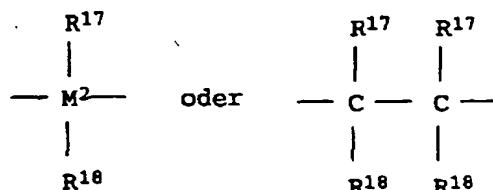
M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,  
 X für Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,  
 5 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>,  
 R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub> bedeuten.

10 Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IIb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.  
 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.: Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel IIc sind diejenigen besonders geeignet, in denen

15 R<sup>2</sup> und R<sup>10</sup> gleich sind und für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen,  
 R<sup>6</sup> und R<sup>14</sup> gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen  
 20 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> die Bedeutung  
 R<sup>4</sup> und R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
 R<sup>3</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff  
 haben oder zwei benachbarte Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sowie R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

25 R<sup>16</sup> für



35 steht,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und  
 40 X für Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen.

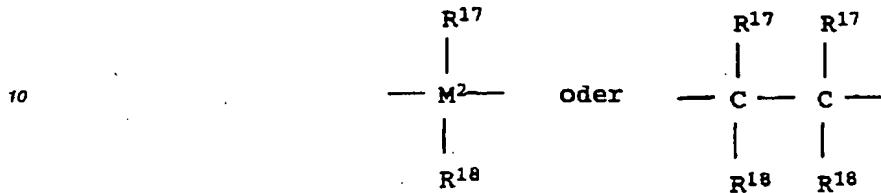
Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a. Dimethylsilanediylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid, Dimethylsilanediylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-methylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(2-ethylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilanediylbis(2-ethylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilanediylbis(2-methylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, Diphenylsilanediylbis(2-methylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, Diphenylsilanediylbis(2-ethylbenzindeny)-zirkoniumdichlorid, und Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel IIId sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen.

5 R<sup>16</sup> für



15 steht.

A für —O—, —S—, >NR<sup>20</sup>

20 und

R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

25 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

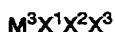
Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

30 Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Als weitere Komponente enthält der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Katalysator eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

Geeignete metalloceniumionen-bildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

35 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV



IV

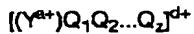
bevorzugt, in der

40 M<sup>3</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

45 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in der X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

50 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



V

geeignet, in denen

55 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

Q<sub>1</sub> bis Q<sub>z</sub> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogen-

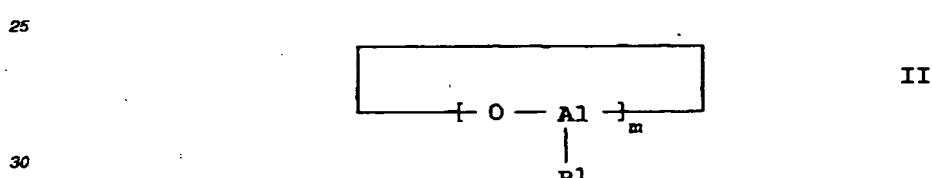
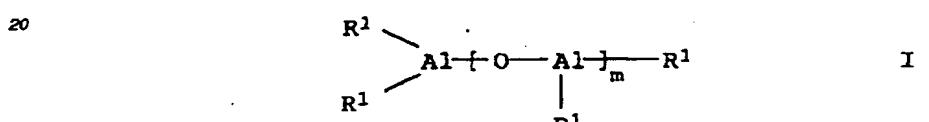
alkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>-bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

5    a       für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht  
     z       für ganze Zahlen von 0 bis 5  
     d       der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

10      Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetraakis(pentafluorophenyl)borat.

15      Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Besonders geeignet als metalloceniumionen-bildende Verbindung sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel I oder II



35      wobei R¹ eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können als metalloceniumionen-bildende Verbindungen Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der USA-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Metallocenkomplexe sind Ethylen(bisindenyl)hafniumdichlorid und Dimethylsilandiylbis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid. Ganz besonders bevorzugte Metallocenkatalysatoren sind Ethylen(bisindenyl)hafniumdichlorid/Methylaluminoxan- und Dimethylsilandiylbis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid/Methylaluminoxan-Katalysatoren.

Das erfahrungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfahrungsgemäßen Kammpolymeren wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C, insbesondere im Bereich von 0 bis 100°C und bei Drücken im Bereich von 0,01 bis 3000 bar, vorzugsweise 0,1 bis 100 bar, insbesondere 0,1 bis 50 bar durchgeführt.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in den flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in Lösung oder in den flüssigen Monomeren. Geeignete Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation sind aliphatische oder aromatische, organische Lösungsmittel, die auch

halogeniert sein können. Beispielsweise seien Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Heptan genannt.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren, hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann (Reaktorkaskade), ferner Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor.

Die Mengenverhältnisse von Monomer a) zu Monomer b) während der Polymerisation sind nicht kritisch. Im allgemeinen wählt man ein molares Verhältnis von Gesamtmenge Monomer a) zu Gesamtmenge Monomer b) im Bereich von 0,1 bis 100, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50.

Der Umsatz der Monomeren b) liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%.

Der Anteil der chemisch gebundenen Monomere b), bestimmt mit der Methode der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatografie durch Flächenvergleich der für die Kammpolymeren erhaltenen Kurven mit denen von Homopolymerstandards, in den erfindungsgemäßen Kammpolymeren liegt im Bereich von 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 75 Gew.-%.

Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , und Molekulargewichtsverteilungen  $M_w/M_n$  der erfindungsgemäßen Kammpolymeren werden im allgemeinen mit der Methode der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mit Polystyrol als Standard bestimmt.

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der erfindungsgemäßen Kammpolymeren liegt in der Regel im Bereich von 5000 bis 1000000, vorzugsweise im Bereich von 10000 bis 50000 g/mol. Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  der erfindungsgemäßen Kammpolymeren liegt üblicherweise im Bereich von 1,4 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1,4 bis 3.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymeren haben üblicherweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 155°C und eine Glasübergangstemperatur oder mehrere, vorzugsweise zwei getrennte Glasübergangstemperaturen im Bereich von -100 bis 250°C und vorzugsweise im Bereich von -70 bis 100°C, gemessen mit der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Kammpolymeren sind solche mit Polypropylenrückgrat und Seitenästen, entweder aus Polystyrol oder Polyisobutylen. Das Molekulargewicht  $M_w$  derartiger Copolymerer liegt im Bereich von 5000 bis 1000000, vorzugsweise im Bereich von 10000 bis 500000 g/mol, das Molekulargewicht  $M_n$  der Seitenäste liegt im Bereich von 500 bis 50000, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol und die Molekulargewichtsverteilung, der den Seitenästen zugrunde liegenden Makromonomere, liegt üblicherweise im Bereich von 1,05 bis 2,0, vorzugsweise im Bereich von 1,05 bis 1,4. Die Ptflopfastzahl, berechnet aus dem Mengenanteil der Seitenäste am Kammpolymeren und der Gesamtmasse  $M_n$  der bevorzugten erfindungsgemäßen Kammpolymeren, liegt im Bereich von 0,05 bis 50, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 und ihr Anteil an chemisch gebundenem Makromonomer Polystyrol oder Polyisobutylen, liegt im Bereich von 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 75 Gew.-%.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Kammpolymeren mit Polypropylenrückgrat und Polystyrol- oder Polyisobutyleneisenästen, haben üblicherweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 100 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 155°C und eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -70 bis 100°C.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymeren können noch 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge aller Polymeren, unumgesetztes Monomer b) enthalten, vorzugsweise sind sie jedoch praktisch frei von Monomer b).

Die erfindungsgemäßen Kammpolymeren können in Polymermischungen aus zwei oder mehr Komponenten, auch Polymerblends genannt, als Verträglichkeitsvermittler oder Phasenvermittler eingesetzt werden. Grundsätzlich können alle Polymere als Bestandteil der Polymermischungen verwendet werden, also Thermoplaste wie Polyolefine, Polystyrol, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, Polyvinylchlorid und Elastomere wie Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Kammpolymeren in Polymermischungen aus unpolaren Kohlenwasserstoffpolymeren verwendet werden, insbesondere in Polymermischungen aus Polyolefinen und Poly(vinylaromat). Als Polyolefine kommen Polyethylentypen, wie PE-HD, PE-LLD oder PE-LD in Betracht, ferner Propylen-Homo- oder Copolymerate oder auch Polyisobutylen. Diese Polymere sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 21, Seiten 487 bis 577 VCH (1992) beschrieben. Als Poly(vinylaromat)en sind vor allem Styrol- oder  $\alpha$ -Methylstyrol- Homo- und Copolymeren zu nennen, die ebenfalls dem Fachmann bekannt sind. Besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Kammpolymeren, insbesondere jene mit Polypropylenrückgrat und Polystyrol- oder Polyisobutyleneisenketten, in Polymermischungen aus Propylenpolymeraten, insbesondere Homopolypropylen, und Styrolpolymeristen, insbesondere Homopolystyrol, verwendet werden.

Die Mischungsverhältnisse der Basispolymeren in den Polymermischungen sind in der Regel nicht kritisch. Bei Polymermischungen aus Propylenpolymeraten und Styrolpolymeraten liegen sie beispielsweise im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Kammpolymeren, insbesondere jener mit Polypropylenrückgrat und Polystyrol- oder Polyisobutyleneisenketten, in den Polymermischungen, insbesondere in den Mischungen aus Propylenpolymeraten und Styrolpolymeristen ist nicht kritisch. Üblicherweise liegt er im Bereich von 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugs-

weise im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme der Basispolymeren.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen können noch die üblichen, in der Kunststofftechnik bekannten, Additive in den üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymeren bewirken im allgemeinen, unter anderem, eine Verbesserung der Steifigkeit, Zugfestigkeit und/oder Reißdehnung von Probekörpern, welche aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen hergestellt wurden.

#### Beispiele

##### 10 A) Herstellung der Makromonomere

###### Beispiel 1

###### Herstellung von Makromonomeren des Styrols mit Vinylendgruppe

15 In einen trockenen und mit Argon gespülten Kolben wurden 200 ml trockenes Toluol und 18 ml (157 mmol), für Makromonomer SI und 19,4 ml (169 mmol), für Makromonomer SO, frisch destilliertes Styrol gegeben.

Dann wurden bei 25°C wenige Tropfen einer 2M Lösung von sec. - Butyllithium in Toluol zugegeben, bis eine leichte Färbung stabil blieb, worauf 2 ml der Initiatorlösung hinzugefügt wurden.

20 Nach einer Stunde wurde auf -78°C gekühlt und mit 100 ml THF verdünnt. Die Lösung der lebenden Polyanionen wurde anschließend zu einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Lösung von 7 ml (80 mmol) Allylbromid in 100 ml Toluol und 100 ml THF gegeben.

Es wurden 16,3 g eines vollständig allylfunktionalisierten Polystyrol SI ( $M_n = 4000$  g/mol,  $M_w/M_n = 1,08$ ) und 17,5 g an SO erhalten.

25 Die Eigenschaften der so hergestellten Makromonomere des Styrols sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

###### Beispiel 2

###### Herstellung der Makromonomeren des iso-Butylens mit Vinylendgruppen

30 Ein trockener Kolben wurde mit Argon gespült. Anschließend wurden 250 ml trockenes Methylenchlorid, 0,75 g (4,5 mmol) (2,2'-Bi-pyridyl und 350 ml trockenes n-Hexan hineingegeben. Danach wurde auf -78°C gekühlt.

Dann wurden 12 ml (0,11 mol) Triantetrachlorid und nach 5 min 10 ml einer Lösung von 1,5 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan in 6 ml Methylenchlorid und 9 ml n-Hexan (6,75 mmol) zugegeben. Anschließend wurden 44 ml (31,7 g) Isobuten für Makromonomer IBI und 71 ml (51,3 g) für Makromonomer IBII tropfenweise zugegeben.

Nach 10 min erfolgte die Zugabe von 5 g (43 mmol) Allyltrimethylsilan. Nach weiteren 30 min wurden 50 ml Methanol zugegeben.

Nach Aufarbeitung wurden 31 g eines vollständig allylfunktionalisierten Polyisobutylene IBI ( $M_n = 4700$  g/mol,  $M_w/M_n = 1,16$ ) und 50 g IBII Makromonomer erhalten.

40 Die Eigenschaften der so hergestellten Makromonomere des iso-Butylens sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Polystyrol- und Polyisobutylene-Makromonomere mit Vinylendgruppen					
Bez. <sup>a)</sup>	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	Endgruppe	Funktionalität <sup>c)</sup> (%)
SO	4300	4600	1,06	Vinylbenzyl <sup>b)</sup>	> 95
SI	4000	4400	1,08	Allyl	> 95
IBI	4700	5500	1,16	Allyl	> 95
IBII	7600	9300	1,23	Allyl	> 95

<sup>a)</sup> S = Polystyrol-Makromonomer; IB = Polyisobutylene-Makromonomer

<sup>b)</sup> durch Umsetzung von PSLi mit Vinylbenzylchlorid synthetisiert

55 <sup>c)</sup> Die Endgruppenfunktionalität der Polystyrol-Makromonomere wurde mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Vergleich der Signalintensität der Protonen an der endständigen Doppelbindung mit der Signalintensität der Methylenprotonen des Initiatorrestes am Kettenanfang ermittelt.

B) Herstellung der erfindungsgemäßen Kammpolymeren

Beispiel 3

5 Copolymerisation von Propylen mit Makromonomeren des Styrols in Gegenwart von Dimethylsilandiyl-bis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid/Methylaluminoxan

Ein trockener 0,5 l-Reaktor wurde mit Argon gespült und bei 20°C mit 200 ml trockenem Toluol gefüllt.

Dann wurden bei einem Argonüberdruck von 0,3 bar 1,9 ml toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 3,3 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1000 g/mol) und anschließend 2,5 g des Makromonomeren St (entsprechend 0,625 mmol), gelöst in 50 ml trockenem Toluol, zugegeben.

Dann erfolgte die Zugabe von Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid, gelöst in 1 ml toluolischer Methylaluminoxanlösung, nach Voraktivierung durch zweistündiges Stehenlassen; Menge des Metallocenchlorids siehe Tabelle 2.

15 Danach wurde durch Anlegen von Vakuum das Argon entfernt und 0,1 bar Propendruck eingestellt. Der Druck wurde während der Polymerisation durch entsprechende Zufuhr von Propen bei 0,1 bar, die Temperatur bei 20°C gehalten.

Es wurden die Kammpolymeren in den in Tabelle 2 ersichtlichen Ausbeuten erhalten.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
55

Tabelle 2:  
Pfropfcopolymere mit Polypropylen-Rückgratkette und Polystyrol-Pfropfästen

Bez. <sup>a)</sup>	[Metallocenkonzentration $\times 10^{-5}$ , (mol/l) / (Metall- ocendichlorid (mg))]	Makromonomer Umsatz (%)	Gehalt b) (Masse-%)	$M_w/M_n$	$M_w$ (kg/mol)	Pfropfast- zahl $n_g$ / Molekül	$M_{nPP}^c)$ (kg/mol)	$T_m$ (°C)	Ausbeute (g)
GSI04	3,3 (4,2)	> 85	7		13,6	2,6	0,085	5	- 4,4
GSI1	4 (5,8)	24,3	7		310	2,46	2,1	41	153,4 5,6
GSI2	2 (2,9)	49,4	20		158	2,16	3,5	16	151,9 8,9
GSI3	8 (11,6)	34,7	40		44,1	1,44	2,9	8	144,4 3,5
GSI4	2 (2,9)	26,2	72		22,6	1,4	2,84	4	122,2 3,0

a) Bezeichnung: G + Bezeichnung des Makromonomeren + Nummer der Probe  
 b) Polystyrolgehalt im Pfropfcopolymer  
 c) mittlere Molmasse der Polypropylen-Sequenzen zwischen zwei Pfropfästen  
 $M_{nPP} = (M_{n\text{gesamt}} \cdot n_g \cdot M_{\text{Markomonomer}}) / (n_g + 1)$   
 d) Katalysatorsystem Ethylendibis(Indenyl)hafniumdichlorid/Methylaluminoxan,  
 Polymerisationstemperatur 50°C, 0,85 g SO-Makromonomer (siehe Tabelle 1).

Beispiel 4

Copolymerisation von Propylen mit Makromonomeren des iso-Butylens in Gegenwart von Dimethylsilandiyl-bis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl) zirconium-dichlorid/Methylaluminoxan

5 Ein trockener 0,5-l-Reaktor wurde mit Argon gespült und bei 20°C mit 200 ml trockenem Toluol gefüllt.  
Dann wurden bei einem Argonüberdruck von 0,3 bar, 1,9 ml toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend  
3,3 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1000 g/mol) und anschließend 8,3 g des Makromonomeren  
IBII (entsprechend 1,09 mmol), gelöst in 50 ml trockenem Toluol, zugegeben.

10 Dann erfolgte die Zugabe von 2,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid, gelöst in 1  
ml toluolischer Methylaluminoxanlösung, nach Voraktivierung durch zweistündiges Stehenlassen.  
Danach wurde durch Anlegen von Vakuum das Argon entfernt und 0,15 bar Propendruck eingestellt. Der Druck  
wurde während der Polymerisation durch entsprechende Zufuhr von Propen bei 0,15 bar, die Temperatur bei 20°C  
gehalten.

15 Es wurden 12,0 g des Kammpolymeren GIBII1 erhalten.  
Entsprechend wurden mit 0,1 bar Propendruck das Copolymer GIBII2, hergestellt.  
Weiterhin wurden entsprechend mit 12,8 g (2,7 mmol) Makromonomeren IBI mit einem Propendruck von 0,2 bar  
das Copolymer GIBI1 und mit einem Propendruck von 0,1 bar das Copolymer GIBI2 hergestellt. Weiteres siehe Tabelle  
3.

20 Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
58

Tabelle 3:  
Pfropfcopolymere mit Polypropylen-Rückgratkette und Polyisobutylens-Pfropfketten

Bez. a)	Pfropfdruck (bar)	Makromonomer Umsatz (%)	Gehalt b) (Masse-%)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	Pfropfcast- zahl n <sub>q</sub> / Molekül	$M_{npp}^c$ (kg/mol)	$T_m$ (°C)	Ausbeute [g]
GIBI1	0,2	11,0	24	114	2,1	2,95	17	147,6	17,6
GIBI2	0,1	32,8	51	61	1,73	3,25	8	143,5	14,6
GIBII1	0,15	6,0	15	103	1,75	1,1	28	148,4	12,0
GIBII2	0,1	7,2	14	42	1,43	0,52	19	149,9	11,2

a) Bezeichnung: G + Bezeichnung des Markomonomeren + Nummer der Probe  
 b) Polyisobutylenegehalt im Pfropfcopolymer  
 c) mittlere Molmasse der Polypropylen-Sequenzen zwischen zwei Pfropfketten  
 $M_{npp} = (M_{nq\text{gesamt}} \cdot n_q \cdot M_{n\text{Markomonomer}}) / (n_q + 1)$

## C) Herstellung von Polypropylen/Polystyrol/Kammpolymer-Mischungen

Es wurde Homopolypropylen Shell KF 6100 H (Mw 324 000, Mn 72 000 Mw/Mn 4,5) und Homopolystyrol Buna PS-S134 (Mw 213 000, Mn 94 000, Mw/Mn 2,27) als Basispolymer verwendet. Diese wurden im Mengenverhältnis 85 Gew.-% Polypropylen und 15 Gew.-% Polystyrol eingesetzt.

Als Verträglichkeitsvermittler wurden unterschiedliche Mengen der erfundungsgemäßen Kammpolymeren mit Polypropylenrückgrat und unterschiedlichem Gehalt an Polystyrol-Seitenästen, jedoch einheitlicher Ppropfast-länge von Mn 4000 verwendet, die analog Beispiel 3 hergestellt wurden, näheres siehe Tabelle 4.

Die Mischungen aus Basispolymer und Kammpolymer wurden wie folgt hergestellt:

Polypropylen und Polystyrol im berechneten Verhältnis wurden als Granulat in der Knetkammer eines Brabender Plasticorder (Füllmenge 24 g) 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 180°C gemischt.

Neben der entsprechenden Menge an Verträglichkeitsvermittler wurden 0,4 Gew.-% eines Stabilisatorgemisches aus je 25 % Irganox B 225 und J 3025 (Ciba-Geigy) und 50 % Jonol vorher zum Granulat zugegeben.

Aus den Polymermischungen wurden dann Testkörper hergestellt und folgende Polymereigenschaften nach den folgenden Methoden gemessen

E-Modul mit der Methode Zugversuch nach DIN 53455

Zugfestigkeit mit der Methode Zugversuch nach DIN 53455

Reißdehnung mit der Methode Zugversuch nach DIN 53455

Tabelle 4

Mechanische Eigenschaften der mit erfundungsgemäßen Kammpolymeren kompatibilisierten Polypropylen/Polystyrol-Blends 85/15							
	Ppropfcopolymer				Blendeigenschaften		
Bez.	M <sub>w</sub> (kg/mol)	Ppropfast-zahl/Molekül	Polystyrolgehalt (%)	Anteil im Blend (%)	E-Modul (MPa)	δ <sub>max</sub> <sup>a)</sup> (N/mm <sup>2</sup> )	ε <sub>R</sub> <sup>b)</sup> (%)
B10	-	-	-	0	1197	28,68	18,0
BG1	13,6	0,085	7	1	1300	31,80	10,5
BG2	13,6	0,085	7	3	1206	29,38	9,6
BG3	13,6	0,085	7	5	1181	32,12	8,7
BG4	310	2,1	7	1	1516	35,02	8,1
BG5	310	2,1	7	2,5	1472	36,02	6,2
BG6	310	2,1	7	4	1545	37,33	6,6
BG7	310	2,1	7	8	1564	38,63	4,6
BG8	158	3,5	20	1	1418	35,28	5,6
BG9	158	3,5	20	2,5	1476	39,78	6,4
BG10	44,1	2,9	40	0,5	1330	36,01	6,1
BG11	44,1	2,9	40	1,5	1274	36,79	7,3
BG12	22,6	2,84	72	1	1174	32,84	6,1

a) Zugfestigkeit

b) Reißdehnung

Man erkennt, daß schon eine kleine Menge des erfundungsgemäßen Kammpolymer-Verträglichkeitsvermittlers beispielsweise 1 %, im Blend eine deutliche Erhöhung von Steifigkeit und Zugfestigkeit und eine Verringerung der Reißdehnung bewirkt. Dies deutet auf eine verbesserte Phasenhaftung hin, die auch in Morphologieuntersuchungen mit der Rasterelektronenmikroskopie gefunden wurde.

## Patentansprüche

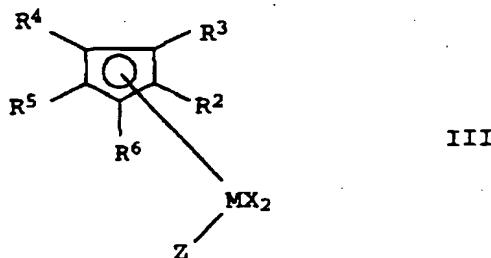
1. Verfahren zur Herstellung von kammartigen Polymeren durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen C<sub>20</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Metallocenkatalysatoren verwendet werden.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocenkatalysatoren solche verwendet werden, die als aktive Bestandteile

10

## A) Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (III)



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal

30 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>7</sup> oder -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>,

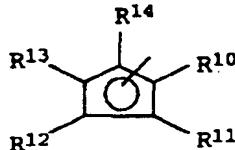
wobei

35 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

40 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit

45 R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

55 Z für X oder



55 steht,

wobei die Reste

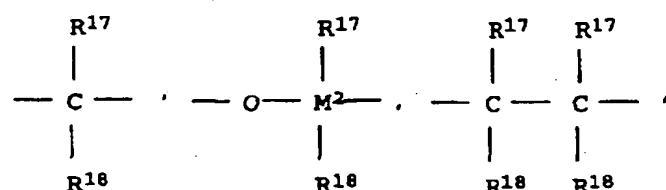
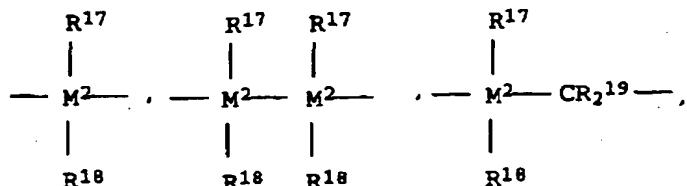
EP 0 864 593 A1

5      R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub> mit

10     R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>-A- bilden, in der

15     R<sup>16</sup>



30     = BR<sup>17</sup>, = AIR<sup>17</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>17</sup>, = CO, = PR<sup>17</sup> oder = P(O)R<sup>17</sup> ist, wobei

35     R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> und R<sup>19</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

40     M<sup>2</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

45     A —O—, —S—, >NR<sup>20</sup> oder >PR<sup>20</sup> bedeuten, mit

50     R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>.

55     R<sup>21</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>-A- bilden und

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung enthalten.

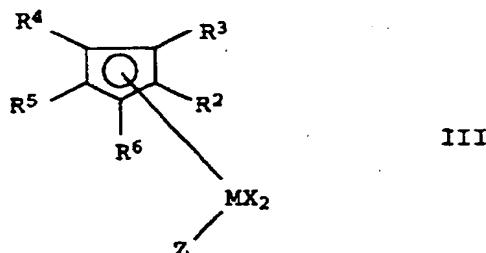
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene und als Monomere b) Makromonomere aus vinylaromatischen Monomeren verwendet werden.

4. Kammartige Polymere erhältlich durch Copolymerisation von einem oder mehreren Monomeren a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen und vinylaromatischen

Verbindungen, mit einem oder mehreren Monomeren b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langketigen C<sub>20</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alk-1-enen und Makromonomeren in Gegenwart von Katalysatoren, wobei als Katalysatoren Metallocenkatalysatoren verwendet werden.

5 5. Kammartige Polymere nach Anspruch 4, wobei als Metallocenkatalysatoren solche verwendet werden, die als aktive Bestandteile

A) Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (III)



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal

25 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>7</sup> oder -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>,

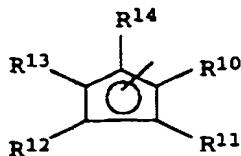
wobei

30 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

35 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit

40 R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

45 Z für X oder



50

steht,

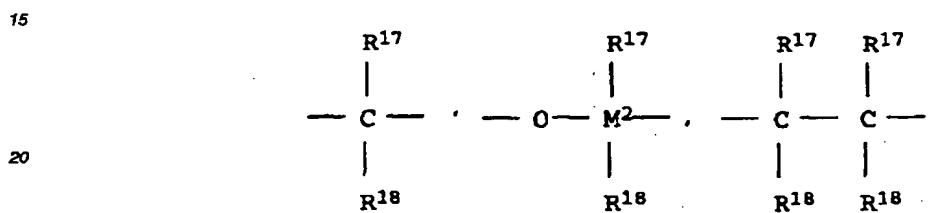
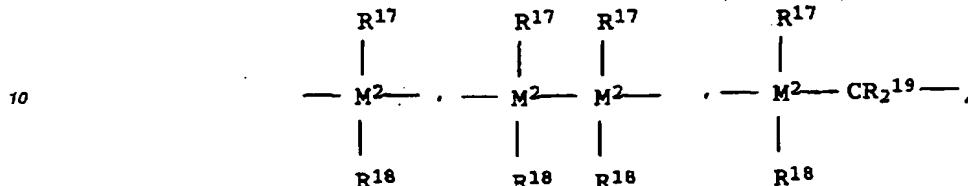
wobei die Reste

55 R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub> mit

5 R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>-A- bilden, in der

R<sup>16</sup>



25 = BR<sup>17</sup>, = AlR<sup>17</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>17</sup>, = CO, = PR<sup>17</sup> oder = P(O)R<sup>17</sup> ist, wobei

30 R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> und R<sup>19</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylarylguppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

35 M<sup>2</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A -O-, -S-, >NR<sup>20</sup> oder >PR<sup>20</sup> bedeuten, mit

40 R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>,

45 R<sup>21</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>16</sup>- bilden und

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung enthalten.

50 6. Kammartige Polymere nach den Ansprüchen 4 oder 5, wobei als Monomere a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene und als Monomere b) Makromonomere aus vinylaromatischen Monomeren verwendet werden.

7. Verwendung von kammartigen Polymeren gemäß den Ansprüchen 5 bis 6 als Verträglichkeitsvermittler in Polymermischungen.

55 8. Verwendung von kammartigen Polymeren nach Anspruch 7, wobei als Polymermischungen Mischungen aus Olefinpolymeraten und Polymerisaten aus vinylaromatischen Verbindungen verwendet werden.

9. Polymermischungen, enthaltend kammartige Polymere gemäß den Ansprüchen 4 bis 6.

10. Polymermischungen nach Anspruch 9, enthaltend 0,001 bis 50 Gew.-% kammartige Polymere gemäß den Ansprüchen 4 bis 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 3624

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.6)
L	<p>HANQIAO F ET AL: "Compatibilization effect of graft copolymer on immiscible polymer blends: 1. LLDPE/SBS/LLDPE-g-PS systems", POLYMER, Bd. 39, Nr. 10, Mai 1998, Seite 1787-1792 XP004108222</p> <p>* Zusammenfassung *</p> <p>* Seite 1787, Spalte 2, Absatz 4 – Seite 1788, Spalte 1, Absatz 1 *</p> <p>* Seite 1791, Spalte 2, Zeile 5 – Zeile 11 *</p> <p>-----</p>	1-10	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.6)			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort  DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche  23.Juni 1998	Prüfer  Gamb, V	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<small>EPO FORM 1860 D3 &amp; (PAC03)</small>			